

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-045832

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/058  
C01B 31/10

(21)Application number : 09-200557

(71)Applicant : NIPPON SANSO KK

(22)Date of filing : 25.07.1997

(72)Inventor : NAKAMURA AKIHIRO  
IWASAKI TADAYOSHI  
INUI TAKASHI  
TATSUMI YASUO

(54) MANUFACTURE OF ELECTRICAL DOUBLE-CAPACITOR CARBON MATERIAL, CARBON ELECTRODE AND MANUFACTURE THEREOF, AND ELECTRICAL DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrical double-layer capacitor carbon material which has greater storage capacity for electrochemical energy and improved electrostatic capacitance.

SOLUTION: The is manufacturing method of electrical double-layer capacitor carbon material comprises a halogenating processing, where carbonized coal is brought into contact with a halogen gas to obtain halogenated carbonized coal, a dehalogenating processing where part or whole of halogen in halogenated carbonized coal is separated, and an activation processing where part of the carbon material subject to the dehalogenating processing is gasified. Further, the manufacturing method of a carbon electrode is constituted of a process where carbonized coal is subject to the halogenating processing, the dehalogenating processing, and the activation processing, and a process in which a carbon electrode is obtained by impregnating the carbon material in an organic electrolyte.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-45832

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

C 0 1 B 31/10

C 0 1 B 31/10

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-200557

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月25日

(71) 出願人 000231235

日本酸素株式会社

東京都港区西新橋1丁目16番7号

(72) 発明者 中村 章寛

東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内

(72) 発明者 岩崎 忠佳

東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内

(72) 発明者 乾 隆

東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外12名)

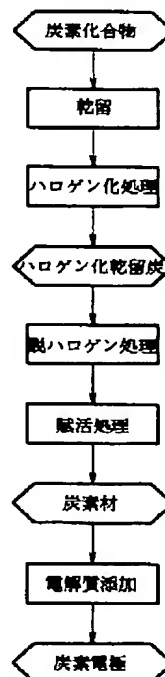
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法及び炭素電極の製造方法並びに炭素電極および電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 電気化学的エネルギーの貯蔵容量が大きく、静電容量を高めた電気二重層キャパシタ用の炭素材の提供。

【解決手段】 乾留炭をハロゲンガスに接触させてハロゲン化乾留炭を得るハロゲン化処理と、該ハロゲン化乾留炭中のハロゲンの一部または全部を脱離させる脱ハロゲン処理と、脱ハロゲン処理した炭素材の一部をガス化する賦活処理を施すことを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法。乾留炭にハロゲン化処理と脱ハロゲン処理と賦活処理とを施して炭素材を得る工程と、該炭素材に有機電解質を含浸させて炭素電極を得る工程を備えることを特徴とする炭素電極の製造方法、その方法で得られた炭素電極、および該電極を有する電気二重層キャパシタである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 乾留炭をハロゲンガスに接触させてハロゲン化乾留炭を得るハロゲン化処理と、該ハロゲン化乾留炭中のハロゲンの一部または全部を脱離させる脱ハロゲン処理と、脱ハロゲン処理した炭素材の一部をガス化する賦活処理を施すことを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法。

【請求項 2】 前記ハロゲンガスが塩素と臭素の少なくとも一方であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法。

【請求項 3】 前記ハロゲン化処理が、不活性ガスで希釈したハロゲンガス中 300～600℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法。

【請求項 4】 前記脱ハロゲン処理が、不活性ガスで希釈した水蒸気または水素化合物ガス中 600～850℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法。

【請求項 5】 前記脱ハロゲン処理が、不活性ガスで希釈した水素ガス中 600～1100℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法。

【請求項 6】 前記脱ハロゲン処理が、減圧下または不活性ガス中 600～1100℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法。

【請求項 7】 前記賦活処理が、水蒸気または炭酸ガス雰囲気中 800～1100℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法。

【請求項 8】 前記乾留炭が、フェノール樹脂から得られた乾留炭であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法。

【請求項 9】 乾留炭をハロゲンガスに接触させてハロゲン化乾留炭を得るハロゲン化処理と、該ハロゲン化乾留炭中のハロゲンの一部または全部を脱離させる脱ハロゲン処理と、脱ハロゲン処理した炭素材の一部をガス化する賦活処理とを施して炭素材を得る工程と、該炭素材に有機電解質を含浸させて炭素電極を得る工程を備えることを特徴とする炭素電極の製造方法。

【請求項 10】 前記ハロゲンガスが塩素と臭素の少なくとも一方であることを特徴とする請求項 9 記載の炭素電極の製造方法。

【請求項 11】 前記ハロゲン化処理が、不活性ガスで希釈したハロゲンガス中 300～600℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 9 記載の炭素電極の製造方法。

【請求項 12】 前記脱ハロゲン処理が、不活性ガスで希釈した水蒸気または水素化合物ガス中 600～850℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項

9 記載の炭素電極の製造方法。

【請求項 13】 前記脱ハロゲン処理が、不活性ガスで希釈した水素ガス中 600～1100℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 9 記載の炭素電極の製造方法。

【請求項 14】 前記脱ハロゲン処理が、減圧下または不活性ガス中 600～1100℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 9 記載の炭素電極の製造方法。

10 【請求項 15】 前記賦活処理が、水蒸気または炭酸ガス雰囲気中 800～1100℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 10 記載の炭素電極の製造方法。

【請求項 16】 前記乾留炭が、フェノール樹脂から得られた乾留炭であることを特徴とする請求項 9 記載の炭素電極の製造方法。

【請求項 17】 請求項 9 から 16 のいずれかに記載の炭素電極の製造方法によって得られた炭素電極。

20 【請求項 18】 請求項 17 記載の炭素電極において、電解質がテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムであり、静電容量が 27～40 F/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする炭素電極。

【請求項 19】 請求項 17 または 18 記載の炭素電極を有する電気二重層キャパシタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

30 【発明の属する技術分野】 本発明は、電気二重層キャパシタの電極に使用される炭素材に関する。本発明は、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムなどの有機電解質イオンが電気二重層を好適に形成できるマイクロ孔および／またはサブマイクロ孔構造を有する炭素材および炭素電極の製造方法に関する。

## 【0002】

40 【従来の技術】 電気二重層キャパシタは、パソコンなどの電子機器のバックアップ用電源として実用化されており、また自動車の補助バッテリーなど急速放電または大電流放電用電源としても開発が行われている。電気二重層キャパシタの電極は分極性電極とも称され、導電性のある活性炭が使用されている。電気二重層キャパシタは、微小な電流で長時間使用する場合、短時間に大電流を使用する場合、またはその中間的使用など種々の使い方があ

【0003】 (炭素材の原料) 電極用炭素材の原料としては、石炭、コークス、やし殻炭、などの動植物質が炭化したもの、フェノール樹脂、フラン樹脂、塩化ビニリデン樹脂などの各種樹脂を不活性ガス雰囲気下で加熱(乾留)したもの、などが利用されている。本発明では、これらの原料を総称して炭素化合物、炭素化合物を乾留して得たものを乾留炭と呼称する。

50 【0004】 (活性炭の製法；賦活処理) 活性炭を得る

慣用的な方法としては、水蒸気、炭酸ガス、空気、などの酸化性ガスで賦活処理する方法が知られている。水蒸気賦活の例としては特開平 1 - 2 4 2 4 0 9 号公報、炭酸ガス賦活の例としては特開平 5 - 1 3 2 3 7 7 号公報、水蒸気および／または炭酸ガス賦活と空気（酸素）賦活を組み合わせた方法としては特公平 5 - 4 9 6 0 6 号公報、また、ナトリウムやカリウムの水酸化物による賦活の例としては、特開平 2 - 9 7 4 1 4 号（特公平 5 - 8 2 3 2 4 号）公報が知られている。

【0005】（電気二重層キャパシタ）炭素材を電極とする電気二重層キャパシタとしては、特開平 1 - 3 2 1 6 2 0 号公報（カーボンペースト電極）、特開平 3 - 1 8 0 0 1 3 号公報（電気二重層コンデンサ）、特公平 6 - 5 6 8 2 7 号公報（分極性電極およびその製造方法）、特公平 4 - 4 4 4 0 7 号公報（電気二重層キャパシタ）、特公平 4 - 7 0 7 7 0 号公報（電気二重層キャパシタ）などが知られている。

【0006】特公平 4 - 4 4 4 0 7 号公報は、フェノール樹脂とポリビニルアルコールとでん粉とからフェノール樹脂発泡体を作製し、これを賦活処理して得た活性炭を分極性電極とする電気二重層キャパシタを開示している。比表面積が  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の多孔性活性炭が得られるため、大容量の電気二重層キャパシタ用の炭素電極とすることができるとしている。特公平 4 - 7 0 7 7 0 号公報は、活性炭の平均細孔径を  $15 \text{ \AA}$  以上とすると温度特性の良い炭素電極となることを開示している。特開平 3 - 1 8 0 0 1 3 号公報は、粉末活性炭の酸素含有量を  $20 \sim 35$  重量%にすることにより、単位体積当たりの静電容量を増加できることを開示している。

【0007】（炭素材の構造）炭素材の構造は、原料により、また製造方法により、種々の構造をとり得る。チャーやこれを賦活して得た活性炭は、微晶質炭素（結晶子）、鎖状構造をとる炭素、などから成り立っている。難黒鉛化性炭素の場合は、結晶子が乱雑に積層した構造をとっており、これら結晶子の間隙にはミクロ孔からマクロ孔まで広範囲の細孔が形成されている。結晶子は、数層の平行な炭素六員環の網面が積み重なったものであり、炭素六員環を構成するグラファイト炭素は、 $\text{SP}^2$  混成軌道を利用して結合している。炭素六員環からなる網面を基底面という。易黒鉛化性炭素は、高温度で加熱することにより結晶子が成長し、最終的には黒鉛（グラファイト）になる。

【0008】難黒鉛化性炭素には、通常、未組織炭素が含まれている。未組織炭素とは、グラファイト炭素とのみ化学結合しているグラファイト炭素以外の炭素であり、鎖状構造を有する炭素、炭素六員環の周辺に付着している炭素、炭素六員環の最外縁（プリズム面）にある炭素、炭素六員環（結晶子）どうしの架橋構造にあずかっている炭素、などをいう。未組織炭素には、 $\text{C-H}$ 、 $\text{C-OH}$ 、 $\text{C-OOH}$ 、 $\text{C=O}$ などの形で水素原子、酸

素原子などと結合しているものや、炭素二重結合（ $\text{C}=\text{C}$ ）などがある。

【0009】細孔径が  $8 \text{ nm}$  以下のものをサブミクロ孔、細孔径が  $8 \sim 20 \text{ nm}$  の範囲のものをミクロ孔という。これらの領域の細孔径は、電解質イオンの径とほぼ同一のオーダーであり、電気二重層の形成に関与していると考えられている細孔である。現在の測定技術ではサブミクロ孔領域の細孔構造を直接観察することができないため、一般的理論として確立されていないのが現状である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従来の電気二重層キャパシタ用の炭素材の製造方法においては、ミクロ孔および／またはサブミクロ孔が十分に発達していないため、電気化学的エネルギーの貯蔵容量が小さく、静電容量が不十分であった。また、急速放電における性能も不十分であった。本発明は、電気化学的エネルギーの貯蔵容量が大きく、静電容量の高い電気二重層キャパシタ用炭素材、特に有機電解質イオンが電気二重層を好適に形成できるミクロ孔および／またはサブミクロ孔構造を有する炭素材および炭素電極の製造方法の提供を課題としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項 1 に係る発明は、乾留炭をハロゲンガスに接触させてハロゲン化乾留炭を得るハロゲン化処理と、該ハロゲン化乾留炭中のハロゲンの一部または全部を脱離させる脱ハロゲン処理と、脱ハロゲン処理した炭素材の一部をガス化する賦活処理を施すことを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法である。請求項 2 に係る発明は、前記ハロゲンガスが塩素と臭素の少なくとも一方であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法である。請求項 3 に係る発明は、前記ハロゲン化処理が、不活性ガスで希釈したハロゲンガス中  $300 \sim 600^\circ\text{C}$  の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法である。請求項 4 に係る発明は、前記脱ハロゲン処理が、不活性ガスで希釈した水蒸気または水素化合物ガス中  $600 \sim 850^\circ\text{C}$  の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法である。請求項 5 に係る発明は、前記脱ハロゲン処理が、不活性ガスで希釈した水素ガス中  $600 \sim 1100^\circ\text{C}$  の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法である。請求項 6 に係る発明は、前記脱ハロゲン処理が、減圧下または不活性ガス中  $600 \sim 1100^\circ\text{C}$  の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法である。請求項 7 に係る発明は、前記賦活処理が、水蒸気または炭酸ガス雰囲気中  $800 \sim 1100^\circ\text{C}$  の温度

で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法である。請求項 8 に係る発明は、前記乾留炭が、フェノール樹脂から得られた乾留炭であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法である。請求項 9 に係る発明は、乾留炭をハロゲンガスに接触させてハロゲン化乾留炭を得るハロゲン化処理と、該ハロゲン化乾留炭中のハロゲンの一部または全部を脱離させる脱ハロゲン処理と、脱ハロゲン処理した炭素材の一部をガス化する賦活処理を施して炭素材を得る工程と、該炭素材に有機電解質を含浸させて炭素電極を得る工程を備えることを特徴とする炭素電極の製造方法である。請求項 10 に係る発明は、前記ハロゲンガスが塩素と臭素の少なくとも一方であることを特徴とする請求項 9 記載の炭素電極の製造方法である。請求項 11 に係る発明は、前記ハロゲン化処理が、不活性ガスで希釈したハロゲンガス中 300～600℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 9 記載の炭素電極の製造方法である。請求項 12 に係る発明は、前記脱ハロゲン処理が、不活性ガスで希釈した水蒸気または水素化合物ガス中 600～850℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 9 記載の炭素電極の製造方法である。請求項 13 に係る発明は、前記脱ハロゲン処理が、不活性ガスで希釈した水素ガス中 600～1100℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 9 記載の炭素電極の製造方法である。請求項 14 に係る発明は、前記脱ハロゲン処理が、減圧下または不活性ガス中 600～1100℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 9 記載の炭素電極の製造方法である。請求項 15 に係る発明は、前記賦活処理が、水蒸気または炭酸ガス雰囲気中 800～1100℃の温度で行う加熱処理であることを特徴とする請求項 10 記載の炭素電極の製造方法である。請求項 16 に係る発明は、前記乾留炭が、フェノール樹脂から得られた乾留炭であることを特徴とする請求項 9 記載の炭素電極の製造方法である。請求項 17 に係る発明は、請求項 9 から 16 のいずれかに記載の炭素電極の製造方法によって得られた炭素電極である。請求項 18 に係る発明は、請求項 17 記載の炭素電極において、電解質がテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムであり、静電容量が 27～40 F/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする炭素電極である。請求項 19 に係る発明は、請求項 17 または 18 記載の炭素電極を有する電気二重層キャパシタである。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

（発明の構成）従来の電気二重層キャパシタ用炭素材および電極の製造工程の概要を図 1 に示す。この電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法は、まず乾留炭にハロゲン化処理を施し、該ハロゲン化乾留炭のハロゲンの一部または全部を脱離させる脱ハロゲン処理とを備えた処

理である。本発明の実施の形態である電気二重層キャパシタ用炭素材および電極の製造工程の概要を図 2 に示す。本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材の製造方法は、まず乾留炭にハロゲン化処理を施すハロゲン化処理と、該ハロゲン化乾留炭のハロゲンの一部または全部を脱離させる脱ハロゲン工程と、脱ハロゲン処理した炭素材の一部をガス化する賦活工程とを備えた処理である。

【0013】ハロゲン化乾留炭のハロゲン化の程度は、ハロゲン（X）と炭素（C）の原子数比（X/C）で表される。当該原子数比は、ハロゲン化処理においては、ハロゲン化処理前の乾留炭の重量を炭素の重量とし、ハロゲン化処理における重量増加を塩素の重量として、原子数比に換算したものである。また、脱ハロゲン処理においては、脱ハロゲン処理による重量減少をハロゲンの減量として原子数に換算して、これをハロゲン化乾留炭のハロゲン原子数から減じて求めたものである。実際のハロゲン処理においては、炭化の進行に伴う乾留作用や水蒸気の賦活作用（炭素のガス化）があるため、前記定義による原子数比が負の値になることがある。

【0014】（ハロゲン化処理）塩素化処理は、乾留炭を窒素などの不活性ガスで希釈した塩素ガス中 350～1000℃、好ましくは 400～800℃の温度で加熱処理を施すことを特徴としている。臭素化処理においても同様である。塩素化処理の加熱の温度が 1000℃を超える場合、乾留が進行して水素原子の量が低下するため、塩素化の程度が小さくなり、好ましくない。また、塩素化処理の加熱の温度が 350℃未満の場合、塩素と未組織炭素の反応速度が遅すぎるので、塩素化処理に長時間を要し、好ましくない。臭素化処理においても同様である。

【0015】塩素化処理において、塩素ガスの供給速度は、塩素の濃度が約 10 容量パーセントのとき、空塔速度で 0.05～0.3 L/(min・cm<sup>2</sup>) 程度である（L はほぼ大気圧、室温でのガスの体積である（以下同じ））。塩素化処理の時間は、当該温度範囲の高温域の場合は 30 分程度であるが、400℃に近い低温域の場合は 120 分程度必要である。臭素化処理においては 180 分程度必要である。塩素化処理においては、主として、乾留炭中の水素原子が塩素原子に置換されるので、排ガス中に塩化水素（HCl）が検出される。臭素化処理においては主として臭化水素が発生する。

【0016】上記塩素化処理により、塩素（Cl）と炭素の原子数比（Cl/C）が好ましくは 0.03 以上、より好ましくは 0.07 以上の塩素化乾留炭が得られる。なお、この原子数比が 0.03 未満の場合、ミクロ孔形成への寄与が小さいので好ましくない。また、上記原子数比の上限は、乾留炭中の水素原子の量、すなわち、乾留温度により決まるが、0.315 以下であれば本発明の所望の効果が得られることが判っている。臭素化処理においては、臭素（Br）の炭素に対する原子数

比 ( $\text{Br}/\text{C}$ ) が 0.01 程度であっても本発明の効果が得られる。

【0017】(脱ハロゲン処理) 脱塩素処理における残存する塩素の程度、すなわち塩素の炭素に対する原子数比 ( $\text{Cl}/\text{C}$ ) が 0.02 以下であることが好ましいが、必ずしも完全に脱塩素させる必要はない。同じく、脱臭素処理における残存する臭素の程度、すなわち臭素の炭素に対する比 ( $\text{Br}/\text{C}$ ) が 0.01 以下であることが好ましいが、必ずしも完全に脱臭素させる必要はない。脱塩素処理においては乾留炭中の塩素は、主として、塩化水素として脱離するので、排ガス中に塩化水素が検出され、脱臭素処理においては臭化水素が検出される。

【0018】高温脱ハロゲン処理は、不活性ガス中または真空排気下 600～1100℃、好ましくは、700～1000℃の温度で行う加熱処理であることを特徴としている。真空排気の程度は特に限定されないが、真空度が 10Torr の真空排気であれば良い。加熱処理の時間は、20～30 分程度で充分である。

【0019】不活性ガス中で行う高温脱ハロゲン処理を 1100℃を超える処理温度で行った場合、熱収縮により細孔入り口が小さくなりすぎて、電解質イオンが細孔内に入ることができなくなるため、所望の静電容量が得られないことがある。また、高温脱ハロゲン処理を 600℃未満の処理温度で行った場合、十分に脱ハロゲンを行うことができない。

【0020】低温脱ハロゲン処理は、水素化合物ガス中または不活性ガスで希釈した水素化合物ガス中での加熱処理であることを特徴としている。加熱処理の時間は、20～30 分程度で充分である。水素化合物が水蒸気または低級炭化水素である場合には加熱処理の温度は、600～850℃、好ましくは 650～750℃である。水素化合物が水素ガスである場合は加熱処理の温度は、600～1100℃、好ましくは 700～950℃である。

【0021】ここで水素化合物ガスとは、水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、水素、もしくはメタン ( $\text{CH}_4$ )、エタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、プロピレン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、ブタン ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )、ブチレン ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) などの低級炭化水素、およびこれらの混合ガスである。不活性ガス中の水素化合物としては、LPG (液化石油ガス) が不完全燃焼したときの排ガスを、工業的に好適に利用することができる。前記排ガスの組成は、例えば、水蒸気 13～17 容量%、炭酸ガス 9～12 容量%、一酸化炭素 0.01～1 容量%、窒素 68～74 容量%、未燃分低級炭化水素 0.01～3 容量%程度である。前記水素化合物が水蒸気である場合、水蒸気の濃度は特に限定されないが、空塔速度が 0.05～0.15 L/(min・cm<sup>2</sup>) のとき、3 容量%程度であれば充分である。

【0022】脱ハロゲンのための処理方法としては、高温脱ハロゲンのみの処理を行う方法と、低温脱ハロゲンのみの処理を行う方法と、それらを組み合わせた方法として、高温脱ハロゲン処理と低温脱ハロゲン処理とを順次行う処理、低温脱ハロゲン処理と高温脱ハロゲン処理とを順次行う処理、高温脱ハロゲン処理と低温脱ハロゲン処理とを順次行う処理、の五つがある。以上説明した脱ハロゲンの処理方法のうち、高温脱ハロゲン処理と低温脱ハロゲン処理とを順次行う処理を採用し、水素化合物が水蒸気または水蒸気と低級炭化水素の混合ガスであるとき、本発明の効果がもっともよく発現する。

【0023】賦活処理は、水蒸気または炭酸ガスなどの酸化性ガス雰囲気中での加熱処理であることを特徴としている。水蒸気を使用した場合には加熱処理の温度は 800～900℃、好ましくは 800～850℃である。加熱処理の時間は、1～5 時間程度で十分である。炭酸ガスを使用した場合には加熱温度は、800～1100℃、好ましくは 900～1000℃である。加熱処理の時間は、1～5 時間程度で十分である。賦活収率が 95～85% の時、効果が最もよく発現する。

【0024】上記電極用炭素材の製造方法は、種々の乾留炭に適用することができるが、特にフェノール樹脂を乾留して得た乾留炭を原料とするのが最適である。本発明の方法により得られる炭素材は、細孔容積は 0.3～0.7 cm<sup>3</sup>/g であることを特徴とする。

【0025】(電極の作製) ハロゲン処理および賦活処理した炭素材を平均粒径がおよそ 8 μm になるように粉碎する。これにアセチレンブラックを 10 重量部および電解液を加えてペースト状にし、型枠に入れ炭素電極とする。電解液としては、プロピレンカーボネイト、γ-ブチラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホランあるいはニトロメタンなどの溶媒に、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸リチウム、アルカリ金属塩、アミン塩、テトラアルキルアンモニウム塩、またはテトラアルキルホスホニウム塩などを溶解させたものが用いられる。本発明の炭素電極は、ハロゲン処理した炭素材を電極とし、電解質がテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムである場合、27～40 F/cm<sup>3</sup> の静電容量を有することを特徴としている。ここで、F はファラッド (Farad) を、cm<sup>3</sup> は炭素電極 (正極と負極の合計) の体積を表す。次に、本発明の作用について説明する。

【0026】(ハロゲン処理) 難黒鉛化性炭素には、通常、未組織炭素が含まれている。未組織炭素とは、グラファイト炭素とのみ化学結合しているグラファイト炭素以外の炭素であり、鎖状構造を有する炭素、炭素六員環の周辺に付着している炭素、炭素六員環の最外縁 (プリズム面) にある炭素、炭素六員環 (結晶子) どうしの架

橋構造にあずかっている炭素などをいう。

【0027】ハロゲンとして塩素を例に説明すれば、乾留炭に塩素ガスを接触させると、塩素は未組織炭素と反応する。これらの反応には、炭素二重結合への塩素付加反応、未組織炭素に結合している水素原子と塩素原子の交換反応（塩素と等モルの塩化水素が発生する）、表面の脱水素化反応（塩素の二倍の塩化水素が発生する）、などがある。前記塩素化反応のとき、および脱塩素反応のとき、次式に示す反応が起きて、新たな炭素原子-炭素原子結合（以下、炭素結合）が形成されていると推測される。C□は未組織炭素であることを示す。



この新たな炭素結合の形成により、炭素網面または結晶子のグラファイト構造の欠陥を修復する作用、結晶子の成長作用、結晶子の集合状態を変える作用、等の作用を果たすと考えられるが、詳細は不明である。しかしながら、これらの作用により、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムなどの電解質イオンが電気二重層を好適に形成できるミクロ孔および／またはサブミクロ孔構造が多数形成されるものと推定される。臭素、その他のハロゲンも以上説明した作用を持つと推定される。

【0028】（賦活処理）ハロゲン処理および脱ハロゲン処理により電気二重層を好適に形成できるミクロ孔および／またはサブミクロ孔構造が多数形成されるが、更にわずかに賦活処理を施すことにより、更に高い静電容量が得られる。賦活により細孔の連結部分が広がり、静電容量に影響を与えるイオンの拡散抵抗が低減したためと推測される。

【0029】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例に基づき、具体的且つ詳細に説明する。

（原料乾留炭）フェノール樹脂（群栄化学工業（株）製PGA-4560商品名レヂトップ）を160℃で硬化させ、窒素ガス気流下、550℃の温度で乾留し、微粉碎（粉碎機：中央化工機（株）製、MB-1型）した後、レヂトップをバインダーとして、2mmφ×5～6mmのペレット（小円柱）に成形（成形機：不二パウダル（株）製、PV-5型）し、窒素ガス気流下、600℃で乾留したもの。

【0030】（ハロゲン処理設備）本発明を実施するためのハロゲン処理設備の概要を図3に示す。図3中で符号1は温度制御機能付き管状電気炉（管状炉：（株）吉田製作所製、温度制御装置：（株）チノー製 MODEL SU、熱電対 JIS R）、2は石英管、3は炭素材容器（ガス透過性）、4は炭素材、5は窒素ガス供給管、6は塩素、臭素、水蒸気、またはメタン等の供給管、7はガス排出管、8はゴム栓である。各ガスの供給圧力はほぼ大気圧である。ハロゲン化処理では管5から窒素ガスと管6から塩素ガスまたは臭素ガスを所定量流す。高温脱ハロゲン処理では管6から窒素ガスを所定量流す。低温脱

ハロゲン処理では管5から窒素ガスと管6から水蒸気、メタンなどを含む窒素ガスを所定量流す。流量は、フロー形面積流量計（塩素ガス：流体工業（株）製PGF-N型（臭素ガスの場合には補正して使用）、その他ガス：日本フローセル（株）製ST-4型）で測定した。

【0031】（比表面積、細孔容積の測定）比表面積は、-196℃（液体窒素の沸点）の温度における窒素ガスの吸着量を測定し、Brunauer-Emmett-Tellerの吸着式から求めた。機器は（株）島津製作所製アキュソープ2100-02型を用いた。細孔容積は、炭素材1g当たりのベンゼンの吸着量（g）を液体ベンゼンの密度（0.879g/cm<sup>3</sup>）で除した値として求めた。

【0032】（静電容量の測定）ハロゲン処理炭100重量部に対し、アセチレンブラック（電気化学工業（株）製デンカブラック）10重量部を混合し、振動ボールミル（日陶化学（株）製NB-0）で、約60分間粉碎する。得られた炭素粉末の平均粒径はおおよそ8μmである。これにテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムの1mol/Lプロピレンカーボネイト溶液を加えてペースト状とし、塩化ビニル製型枠（直径25mm、厚さ2mm）に入れ電極とした。これら2枚の電極をポリプロピレン製セパレータをはさんで向かい合わせに重ね、両側から白金製の集電極で挟み込み、図4に示す測定用セルを作製し、静電容量を求めた。図4中、符号11は炭素電極、12はガスカート、13は集電極、14はセパレータである。静電容量C（単位、ファラッド：F）は一般に、ある電圧で充電した後、一定電流I（A）で放電し、電圧がV<sub>1</sub>からV<sub>2</sub>（V）まで低下する時間Δt（s）を測定し、 $C = I \times \Delta t / (V_1 - V_2)$ から計算することができる。以下の比較例、実施例では、2.0Vで1時間充電した後、I=3mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電し、V<sub>1</sub>=1.10Vから、V<sub>2</sub>=0.90mVまで降下するときの時間を測定して静電容量を求めた。ここで放電電流値におけるcm<sup>2</sup>は炭素電極の断面積である。

【0033】（比較例1；ハロゲン処理なし+賦活処理）乾留炭を窒素ガス中900℃で30分間熱処理して炭化した。引き続き、2.5g/minの水蒸気を含む窒素ガス気流中（1L/min）、800℃で試料①は2時間、②は3時間、③は6時間、④は8時間賦活処理した。その時の賦活収率は、①80%、②66%、③53%、④40%であった。細孔容積は、①0.35cm<sup>3</sup>/g、②0.45cm<sup>3</sup>/g、③0.59cm<sup>3</sup>/g、④0.70cm<sup>3</sup>/gであった。BET比表面積は、①910m<sup>2</sup>/g、②1160m<sup>2</sup>/g、③1490m<sup>2</sup>/g、④1900m<sup>2</sup>/gであった。これらの試料の静電容量は、①13.9F/cm<sup>3</sup>、②18.0F/cm<sup>3</sup>、③19.7F/cm<sup>3</sup>、④16.6F/cm<sup>3</sup>であった。

【0034】（比較例2；ハロゲン処理有り、塩素化温度の影響）乾留炭15gを10容量%の塩素ガスを含む



窒素ガス気流（1 L/min）下で、試料①は350℃、②は400℃、③は450℃、④は500℃、⑤は550℃の温度で、それぞれ①は180分間、②及び③は120分間、④及び⑤は90分間加熱して塩素化処理を行った。原料乾留炭の重量を基準として、塩素化処理後の試料の重量増加は、①51wt%、②51wt%、③54wt%、④44wt%、⑤34wt%であった。次に、得られた塩素化処理乾留炭を窒素ガス気流（2 L/min）下で、900℃の温度で30分間保持（高温脱塩素処理）した。更に25℃の飽和水蒸気を含む窒素ガス気流（1 L/min）下で700℃の温度で15分間加熱して脱塩素（低温脱塩素処理）した。細孔容積は、①0.38 cm<sup>3</sup>/g、②0.41 cm<sup>3</sup>/g、③0.41 cm<sup>3</sup>/g、④0.39 cm<sup>3</sup>/g、⑤0.37 cm<sup>3</sup>/gであった。BET比表面積は、①960 m<sup>2</sup>/g、②1000 m<sup>2</sup>/g、③1010 m<sup>2</sup>/g、④990 m<sup>2</sup>/g、⑤940 m<sup>2</sup>/gであった。それぞれの試料の静電容量は、①24.5 F/cm<sup>3</sup>、②24.2 F/cm<sup>3</sup>、③23.8 F/cm<sup>3</sup>、④22.6 F/cm<sup>3</sup>、⑤20.6 F/cm<sup>3</sup>であった。

【0035】（比較例3；ハロゲン処理有り、窒素ガス気流下の加熱温度の影響）乾留炭を、10容量%の塩素ガスを含む窒素ガス気流（1 L/min）下で350℃の温度で180分間加熱して塩素化処理を行った。原料乾留炭の重量を基準として、塩素化処理後の試料の重量増加は51wt%であった。次に、窒素ガス気流（2 L/min）下で試料①は700℃、②は800℃、③は

900℃、④は1000℃の各温度で30分間保持（高温脱塩素処理）した。更に各試料を25℃の飽和水蒸気を含む窒素ガス気流（1 L/min）下で700℃の温度で15分間加熱して脱塩素（低温脱塩素処理）した。これらの試料の静電容量は、①21.2 F/cm<sup>3</sup>、②24.9 F/cm<sup>3</sup>、③24.5 F/cm<sup>3</sup>、④20.1 F/cm<sup>3</sup>であった。

【0036】（実施例1；ハロゲン処理+賦活処理）乾留炭約15gを10容量%の塩素ガスを含む窒素ガス気流（1 L/min）下、500℃の温度で120分間塩素化処理を行った。得られた塩素化処理乾留炭を窒素ガス気流（2 L/min）下で、900℃の温度で30分間保持（高温脱塩素処理）した。引き続き2.5 g/minの水蒸気を含む窒素ガス気流中（1 L/min）800℃の温度で、試料①は30分間、②は60分間、③は90分間、④は180分間加熱して賦活処理を行った。細孔容積は、①0.42 cm<sup>3</sup>/g、②0.47 cm<sup>3</sup>/g、③0.49 cm<sup>3</sup>/g、④0.60 cm<sup>3</sup>/gであった。BET比表面積は、①1290 m<sup>2</sup>/g、②1340 m<sup>2</sup>/g、③1440 m<sup>2</sup>/g、④1760 m<sup>2</sup>/gであった。それぞれの試料の静電容量は、①31.1 F/cm<sup>3</sup>、②31.8 F/cm<sup>3</sup>、③29.9 F/cm<sup>3</sup>、④27.0 F/cm<sup>3</sup>であった。

【0037】比較例1～3、実施例1の結果を表1に示す。また、これら比較例と実施例の静電容量を対比するグラフを図5に示す。

【表1】

	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
比較例1	①	...	...	900	120	80	13.9	0.35	910	
	②	...	...	900	180	66	18.0	0.45	1160	
	③	...	...	900	240	53	19.7	0.59	1490	
	④	...	...	900	480	40	16.6	0.70	1900	
比較例2	①	350	180	900	...	...	24.5	0.38	960	
	②	400	120	900	...	...	24.2	0.41	1000	
	③	450	120	900	...	...	23.8	0.41	1010	
	④	500	90	900	...	...	22.6	0.39	990	
	⑤	550	90	900	...	...	20.6	0.37	940	
比較例3	①	350	120	700	...	...	21.2	0.37	...	
	②	350	120	800	...	...	24.9	0.38	...	
	③	350	120	900	...	...	24.5	0.38	...	
	④	350	120	900	...	...	20.1	0.37	...	
実施例1	①	500	90	900	30	94	31.1	0.42	1290	
	②	500	90	900	60	90	31.8	0.47	1340	
	③	500	90	900	90	84	29.9	0.49	1440	
	④	500	90	900	180	71	27.0	0.60	1760	

表中の記号

[1]比較例または実施例の番号

[2]試料の番号

[3]ハロゲン化処理の温度、℃

[4]ハロゲン化処理の時間、min

50 [5]窒素ガス気流下での加熱（高温脱ハロゲン処理）の

温度、℃

[6] 賦活時間、min

[7] 賦活収率、%

[8] 静電容量、 $F/cm^3$

[9] 細孔容積、 $cm^3/g$

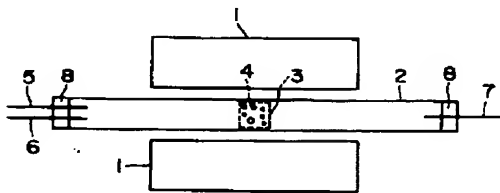
[10] 比表面積、 $m^2/g$

【0038】 静電容量は、比較例では最大  $24.9 F/cm^3$  であり、概略  $13 \sim 25 F/cm^3$  の範囲にあった。それに対し実施例では、最大  $31.8 F/cm^3$  であり、概略  $27 \sim 32 F/cm^3$  の範囲にあった。すなわち、実施例は比較例に比べて静電容量が大きく、本発明によれば優れた電気二重層キャパシタ用炭素材を得ることができる。実施例で得られた炭素の細孔容積は  $0.42 \sim 0.60 cm^3/g$ 、比表面積は  $1290 \sim 1760 m^2/g$  であった。

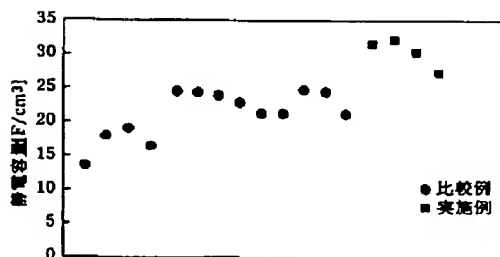
【0039】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば乾留炭をハロゲン化処理および脱ハロゲン処理を施すことにより、また更に賦活処理を施すことにより優れた静電容量を有する電気二重層キャパシタ用炭素電極に好適な炭素材が得られる。

【図3】



【図5】



【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の電気二重層キャパシタ用炭素および電極の製造方法の工程図。

【図2】 本発明の電気二重層キャパシタ用炭素および電極の製造方法の工程図。

【図3】 ハロゲン処理設備の概略図。

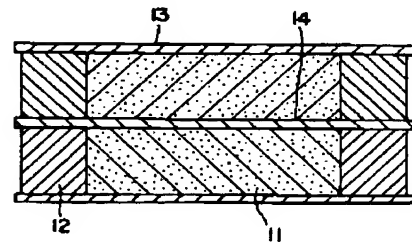
【図4】 静電容量測定セルの概略断面図。

【図5】 表1に示した比較例と実施例の静電容量を対比するグラフ。

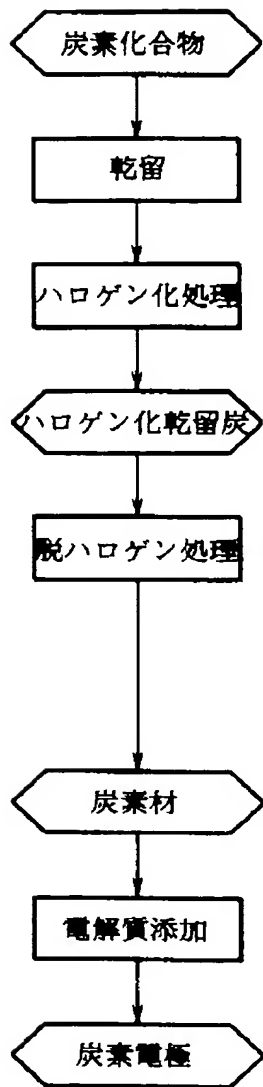
【符号の説明】

- 1 管状炉
- 2 石英管
- 3 炭素材容器
- 4 炭素材
- 5、6 ガス供給管
- 7 ガス排出管
- 8 ゴム栓
- 11 炭素電極
- 12 ガスケット
- 13 集電極
- 14 セパレータ

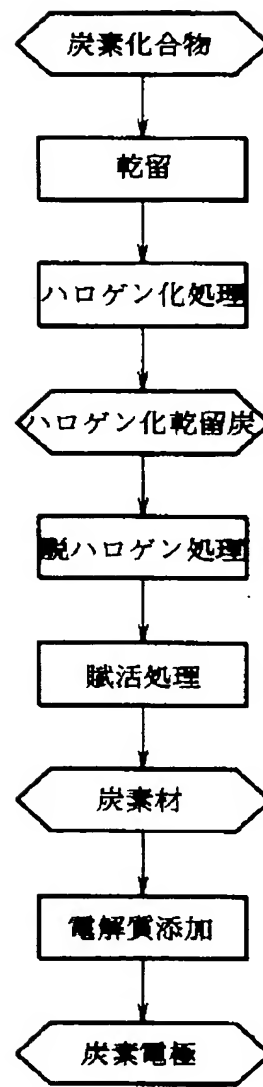
【図4】



【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 異 泰郎  
東京都港区西新橋 1 丁目 16 番 7 号 日本酸  
素株式会社内